



JP58203112

Biblio

Page 1



PRODUCTION OF POLYESTER FIBER

Patent Number: JP58203112
Publication date: 1983-11-26
Inventor(s): SAITOU ISOO; others: 02
Applicant(s): TORAY KK
Requested Patent: ☐ JP58203112
Application Number: JP19820084893 19820521
Priority Number(s):
IPC Classification: D01F6/62
EC Classification:
Equivalents: JP1877029C, JP5032491B

Abstract

PURPOSE: A polymer mainly consisting of ethylene terephthalate units is subjected to melt spinning, the filament is heated in a chimney right beneath the spinneret at a specific temperature, then cooled, taken up at a high speed and drawn to produce the titled fiber with a specific optical birefringence and density without filament breakages.

CONSTITUTION: A polymer that is composed of more than 90mol% of ethylene terephthalate unit as recurring units in molecular chains and 0.80-1.30 in its intrinsic viscosity, when it passes through the spinneret, is subjected to melt spinning through the spinneret. A heating chimney 12 of 5-25cm height is set immediately beneath the spinneret 11 to keep the atmosphere in the space from the rearsurface of the spinneret to 5-30cm below at a temperature of the polymer melting point to 400 deg.C and arrange the temperature so as to lower downward and the extruded yarn is passed through the chimney. Then, the yarn is cooled in the cooling chimney 15 by blowing air and taken up by means of the taking-up roller 21 that is driven at a peripheral speed of 1,500- 3,000m/min to give the undrawn yarn satisfying formulas I (rho is density), formula II(A is the formula III) and formula IV (DELTA n is optical birefringence). Without being wound up, the resultant undrawn yarn is heat drawn at a ratio of 1.5-3.0 and wound up to give the objective yarn.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 特許公報(B2)

平5-32491

⑬ Int. Cl.

D 01 F 6/62

識別記号

3 0 1 H
3 0 1 P
3 0 2 C

庁内整理番号

7199-3B
7199-3B
7199-3B

⑭ 公告 平成5年(1993)5月17日

発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル繊維の製造法

審判 平3-21628

⑯ 特願 昭57-84893

⑰ 公開 昭58-203112

⑱ 出願 昭57(1982)5月21日

⑲ 昭58(1983)11月26日

⑳ 発明者 齊藤 磯雄 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

㉑ 発明者 藤岡 幸太郎 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

㉒ 発明者 鳥居 太市 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内

㉓ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

審判の合議体 審判長 青山 紘一 審判官 河合 厚夫 審判官 松縄 正登

㉔ 参考文献 特開 昭53-58032 (JP, A) 特開 昭56-140116 (JP, A)

特開 昭51-67422 (JP, A) 特公 昭53-1367 (JP, B1)

特公 昭57-20419 (JP, B2) 特公 昭49-36047 (JP, B2)

1

① 特許請求の範囲

1 ゴム補強用として用いられる乾熱収縮率(ΔS)、初期引張抵抗度(Mi)、強度(T/D)、伸度(E)および複屈折(Δn)が、

$$8 \geq \Delta S \geq 2\%$$

$$130 \geq Mi \geq 90g/d$$

$$10.0 \geq T/D \geq 7.5g/d$$

$$15.0 \geq E \geq 9.0\%$$

$$190 \times 10^{-3} \geq \Delta n \geq 160 \times 10^{-3}$$

の特性を有するポリエステル繊維の製造法において、

(i) 分子鎖の繰返し構造単位の90モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、紡糸口金を通る時の固有粘度が0.80~1.30であるポリマを紡糸口金を通して熔融紡出し、紡出糸を得ること、

(ii) 前記紡出直後の紡出糸を前記紡糸口金の直下に設けられた長さが5~25cmの加熱筒を通し、前記口金下面から少なくとも5cm以上、最大30cm以下の間前記ポリマの融点~400℃の温度に加熱されるとともに上方から下方に向つて徐々

2

に低い温度になるように加熱された雰囲気中で加熱すること、

(iii) 前記雰囲気中を通った紡出糸に冷風を吹きつけて該紡出糸を冷却すること、

5 (iv) 冷却された紡出糸を1500m/分以上の表面速度で回転する引取ロールで引取り、下記(1)、(2)及び(3)を同時に満足する範囲内の複屈折(Δn)ならびに密度(ρ)を有する未延伸糸となすごとく前記(iii)の加熱条件および(v)の冷却条件が設定されていること、

$$1.338 < \rho < 1.365 \quad (1)$$

$$1.005A \geq \rho \geq 0.995A \quad (2)$$

ただし、Aは $4.4(\Delta n)^2 + 0.167(\Delta n) + 1.331$ である。

$$15 \quad 25 \times 10^{-3} \leq \Delta n < 60 \times 10^{-3} \quad (3)$$

(vi) 引取ロールで引取られた前記未延伸糸を一人巻取ることなく引続いて1.5~3.0倍に熱延伸した後、3500m/分以上の速度で巻取ること、を特徴とするポリエステル繊維の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、ゴム補強用として用いられる乾熱収

縮率 (ΔS)、初期引張抵抗度 (M_i)、強度 (T/D)、伸度 (E) および複屈折 (Δn) が

$$8 \geq \Delta S \geq 2\%$$

$$130 \geq M_i \geq 90 \text{ g/d}$$

$$10.0 \geq T/D \geq 7.5 \text{ g/d}$$

$$15.0 \geq E \geq 9.0\%$$

$$190 \times 10^{-3} \geq \Delta n \geq 160 \times 10^{-3}$$

の特性を有するポリエステル繊維、特にポリエチレンテレフタレート繊維の製造法に関するものであり、かかるポリエステル繊維は接着剤を付与して処理コードとなしタイヤ、ベルトなどのゴム補強用コードとして用いたとき、機械的疲労性に優れ、耐化学劣化性に優れており、特に苛酷な条件で使用されるタイヤコード用として好ましいポリエステル繊維の製造法に関するものである。

ポリエチレンテレフタレートからタイヤコードを製造することは周知であるが、近年寸法安定性及び耐久性のすぐれたポリエチレンテレフタレートタイヤコード用繊維（原糸）の製造法として、特開昭53-58032号公報に記載された方法が知られている。

この方法は、ポリエチレンテレフタレート紡出糸を高い張力下で引取って比較的高い複屈折をもつ未延伸糸を得、次いで延伸・熱処理する方法であり、具体的には紡糸口金から紡出された紡出糸を直ちに急冷し、高い張力下で500~3000m/分の速度で引取り、複屈折 (Δn) が 9.0×10^{-3} ~ 70×10^{-3} の未延伸糸を得、低倍率で延伸するものである。

しかしながら、この特開昭53-58032号公報に記載された方法を用いて、高い固有粘度 (IV) ポリマーで、フィラメント数が多く、かつ繊維の大きい紡出糸を得ようとすると、単糸切れが発生しやすく、また均質な紡出糸を得難いため適用しにくいという問題があった。

実際に、直接紡糸延伸法に上記の方法を試みると糸切れの発生が多く、円滑な操業が出きないばかりか、得られるポリエステル繊維は均質性に劣り特にゴム補強用として実用できるものではなかった。

本発明者らは、紡出糸の単糸数を多くし、産業用繊維として用いられる。例えば、500デニール以上に繊度を大きくして直接紡糸延伸するに際し、糸切れの発生が多く、実用に供することがで

きないという問題点を解決したポリエステル繊維の工業的製法の確立を目的に鋭意検討した結果、特定の条件を備えた徐冷紡糸法を採用するとともに1500m/分以上の速度で紡糸し、未延伸糸の複屈折と密度との特定の関係を満足することによって糸切れの発生が少なく、製糸性に優れ、直接紡糸延伸を可能とし、しかも前記未延伸糸を特定の低倍率熱延伸条件と組み合わせることによってゴム補強用として優れた特性を有するポリエステル繊維の製造を可能とした。

一方、紡出糸を口金直下で急冷しない、いわゆる徐冷紡糸を採用したポリエステル繊維の製造法として、特公昭53-1367号公報に記載された方法が知られている。

該特公昭53-1367号公報に記載の方法は、紡糸口金の直下に加熱筒を設け徐冷紡糸を行うものであるが記載された実施例によれば、紡糸速度が最高でも273m/分の低速、延伸は5.7~10倍の高倍率延伸で、未延伸糸は0~0.003の低複屈折で密度との関係についても全く追及されていなく、いわゆる低速紡糸高倍率延伸方法であつてゴム補強用に適した寸法安定性および耐久性に優れたポリエステル繊維を得ることができないという問題点を有する。

また、前記特公昭53-1367号公報はその技術思想から徐冷紡糸と低速紡糸との組合わせによつてできるだけ低配向未延伸糸を得て、これを高倍率延伸するものである。従つて、本願発明の徐冷高速紡糸によつて高配向未延伸糸を得、低倍率の熱延伸をして寸法安定性および耐久性の優れたポリエステル繊維を得る方法において、前記特公昭53-1367号公報に記載された徐冷条件を強めた徐冷紡糸法の部分のみを採用することは非効率的である。

すなわち、必要な未延伸糸配向度を得るためにいたずらに紡糸速度を高くしなければならず、この結果、高速延伸の爲単糸切れや毛羽等の発生がおこり易く、延伸収率が悪くなる。また、実用化されている高速ローラ、高速巻取機では繊維を安定に巻取れる速度は6000m/分程度が限度である。

すなわち、本発明法は前記特公昭53-1367号公報記載の方法と未延伸糸の複屈折及び、引取り速度に関し明確に相違し、ひいては得られたポリエ

ステル原糸の物性に関しても明確に相違し、本発明法で得たものの方が著しく寸法安定性及び耐久性がすぐれている。

本発明の構成は、ゴム補強用として用いられる乾熱収縮率 (ΔS)、初期引張抵抗度 (M_i)、強度 (T/D)、伸度 (E) および複屈折 (Δn) が、

$$8 \geq \Delta S \geq 2\%$$

$$130 \geq M_i \geq 90 \text{ g/d}$$

$$10.0 \geq T/D \geq 7.5 \text{ g/d}$$

$$15.0 \geq E \geq 9.0\%$$

$$190 \times 10^{-3} \geq \Delta n \geq 160 \times 10^{-3}$$

の特性を有するポリエステル繊維の製造法において、

(イ) 分子鎖の繰返し構造単位の90モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、紡糸口金を通る時の固有粘度が0.80~1.30であるポリマを紡糸口金を通して溶融紡出し、紡出糸を得ること、

(ロ) 前記紡出直後の紡出糸を前記紡口金の直下に設けられた長さが5~25cmの加熱筒を通し、前記口金下面から少なくとも5cm以上、最大30cm以下の間前記ポリマの融点~400℃の温度に加熱されるとともに上方から下方に向って徐々に低い温度になるように加熱された雰囲気中で加熱すること、

(ハ) 前記雰囲気中を通った紡出糸に冷風を吹きつけて該紡出糸を冷却すること、

(ニ) 冷却された紡出糸を1500m/分以上の表面速度で回転する引取ロールで引取り、下記(1)、(2)及び(3)式を同時に満足する範囲内の複屈折 (Δn) ならびに密度 (ρ) を有する未延伸糸となすごとく前記(ロ)の加熱条件および(ハ)の冷却条件が設定されていること、

$$1.338 < \rho < 1.365 \quad (1)$$

$$1.005A \geq \rho \geq 0.995A \quad (2)$$

ただし、Aは $4.4(\Delta n)^2 + 0.167(\Delta n) + 1.331$ である。

$$25 \times 10^{-3} \leq \Delta n < 60 \times 10^{-3} \quad (3)$$

(ホ) 引取ロールで引取られた前記未延伸糸を一たん巻取ることなく引続いて1.5~3.0倍に熱延伸した後、3500m/分以上の速度で巻取ること、を特徴とするポリエステル繊維の製造法にある。

以下具体的に図面を参照しながら本発明法を詳述する。なお第1図は、本発明法の一実施態様が

適用される工程図であり、第2図は本発明の特定の雰囲気をつくり出す部分の拡大縦断面図である。

第3図は本発明に係る方法(実施例)および従来技術に係る方法(比較例)を用いて、紡糸速度とポリエステル未延伸糸との関係を示したグラフである。

第4図は本発明に係る方法(実施例)および従来技術に係る方法(比較例)を用いて得られたポリエステル未延伸糸の複屈折と密度の値をプロットしたグラフである。

本発明のポリエステルの繊維は、分子鎖の繰返し構造単位の90モル%以上、好ましくは95モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルから得られる。かかるポリエステルとしてはテレフタル酸及びエチレングリコール、エチレンオキサイド成分の他に、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のジオール成分が共重合された共重合ポリマや、後者の成分、または前者の成分と後者の成分から得られたポリマをポリエチレンテレフタレートに溶融混合した混合ポリマ等がある。

前記分子鎖の繰返し構造単位が90モル%未満の場合融点の低下及び結晶化度が大幅に低下するため、繊維となした際に該繊維の耐熱性及び寸法安定性が劣りゴム補強用として好ましくない。

上記ポリマが紡糸口金11で溶融されて紡糸口金11を通して押出され、即ち溶融紡糸され紡出糸Yとなる。

本発明においては紡糸口金11を通るときのポリマの固有粘度、実質的に紡出し冷却されて得られた未延伸糸の固有粘度が0.80~1.30となるようポリマを選択し、溶融条件を選定する。

固有粘度が0.80より低いと本発明の意図する7.5g/d以上の高強度及び耐久性特に機械的疲労性が改善された原糸を得ることができない。逆に1.30より大きいと本発明の高速で直接紡糸延伸において糸切れが頻発するため安定した製糸が困難である。

固有粘度を上記の範囲に設定するには、溶融するポリマの固有粘度を前記の固有粘度0.8~1.30よりも若干高めの0.85~1.35のものを選ぶ。

前記本発明における固有粘度は次の方法により測定演算されたものである。

オストワルド粘度計を用いてオルソクロロフェノール25mlに対し、資料2gを溶解した溶液の相対粘度(η_r)を25℃で測定し、次の近似式により固有粘度(IV)を演算する。

$$IV = 0.0242\eta_r + 0.2634$$

ただし、

$$\eta_r : (t/t_0) \times (\rho/\rho_0)$$

t ; 溶液の落下時間 (秒)

t_0 ; オルソクロロフェノールの落下時間 (秒)

ρ ; 溶液の密度 (g/cm^3)

ρ_0 ; オルソクロロフェノールの密度 (g/cm^3)

次に本発明においては前記ポリマのカルボキシル末端基は25eq/10g、好ましくは15eq/10g以下である。そのためには、熔融紡糸しようとするポリマをそれ以前の工程、即ちポリエステル生成工程である重合工程でカルボキシル末端基が少ないポリマを得るか、熔融紡糸工程でポリマの再熔融時にポリマが反応してカルボキシル末端基が少なくなるような末端封鎖剤を熔融紡糸工程で添加する。

本発明におけるこれら二つの方法は、周知の方法に準ずる。

紡糸口金11はその中心cより一定の半径(好ましくは口金外径の1/2以上)をもつ円周上に口金孔11Aが穿れ、更にその外側に同様の口金孔11Bが1~4列配列されている構造をしており、第2図では外側に1列の口金孔が配列しているものが描かれている。

紡糸口金11の直下には5~25cmの長さの加熱筒12が取り付けられており、その内部の雰囲気13は、ポリマの融点、通常は260℃から400℃、好ましくは280~360℃の温度範囲内で加熱され、しかも下方に向う程低い温度に加熱されている。

加熱雰囲気13の長さLは口金下面11'を起点として5cm以上で且つ30cm以下、好ましくは5cm~25cmの範囲内で、加熱筒12下方のポリマの融点以上に保持されている位置までの長さである。

加熱筒12の内部の雰囲気13の温度がポリマの融点より低いと十分な徐冷が達せられないため糸条を形成する単糸を均質にすることが困難となつて安定した状態で糸条を高速紡糸することが困難となる。

また、加熱筒12によつて加熱される温度がポリマの融点(260℃)よりも低く240℃の場合であつても得られる糸条の強度が低くなり、ゴム補強用コードの強度も低く、GY疲労性が劣る。

一方、加熱筒12の内部の雰囲気13の温度が400℃より高い紡糸バック中の紡糸される前のポリマに影響して、該ポリマの温度が高くなり過ぎ、紡糸時のポリマ温度の制御が困難となる。又、口金11の下面に予め塗布したシリコンからなる離型剤の酸化劣化が著しくなるなどの障害が生じ紡糸性が低下する。

加熱雰囲気13の長さLは口金下面11'を起点として5cm乃至30cmの範囲、好ましくは5cm乃至25cmの範囲であり、25cmよりも短いときは加熱筒12の長さと同じになる場合もある。

前記の加熱雰囲気13の長さLを5cmよりも短くした場合徐冷したことの効果が不十分であり高速紡糸延伸を安定して行うことが出来ない。

また、前記の加熱雰囲気13の長さLを30cmよりも長くした場合は、必要以上の徐冷を行つたことによつて配向度が下がり、高配向の未延伸糸を安定して得難くなる。

前記加熱筒12の長さは5cm乃至25cmの範囲内であり、5cmよりも短いと加熱雰囲気13の長さLが5cmよりも短くなることがあり、一定の温度に制御するためには少なくとも5cmを必要とする。

一方、加熱筒12の長さが25cmを越えると、加熱筒12の内部の空気のみならず下方までも影響をうけ設定する空気のみならず下方までも影響をうけ設定する加熱雰囲気13の長さLを一定にする事が困難となるのみでなく、本願発明の目的とする特性を有するポリエステル繊維が得られなくなる。

例えば50cmの加熱筒12を用い、引取速度を1500m/分以上とするなど他の条件を本発明の各条件内としても、本発明の方法で得ようとする高配向度の未延伸糸、すなわち、複屈折(Δn)、密度(ρ)の範囲およびこれらの関係が、

$$1.338 < \rho < 1.368 \quad (1)$$

$$1.005\Delta \geq \rho \geq 0.995\Delta \quad (2)$$

$$\Delta : 4.4(\Delta n)^2 + 0.168(\Delta n) + 1.331$$

$$25 \times 10^{-3} \leq \Delta n < 60 \times 10^{-3} \quad (3)$$

の範囲内とすることができない。

前記の50cmの加熱筒12を用いて得られた未延伸糸を延伸して高配向の延伸糸を得ようとするに際して高倍率の延伸を施す必要が生じ、巻取速度も6000m以上の高速となり実質的に直接紡糸延伸は困難であり、前記のように巻取速度を6000m以上とした場合には、ローラおよび巻取装置の回転体が金属音を発し作業環境が悪くなるのみでなくローラ軸の破損等の危険性が增大し、巻取られた糸糸の巻姿の品位も低下する。

併って、加熱雰囲気13の温度をポリマーの融点 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ で長さを5cm $\sim 30\text{cm}$ に制御するとともに加熱筒12の長さを5cm $\sim 25\text{cm}$ とする必要がある。

前記のように加熱筒12で加熱された雰囲気13の温度勾配は、積極的に付与されるだけでなく、加熱筒12に内蔵せしめた加熱源、例えばヒータ14に同一の温度を示すように通電し、以下に述べる冷却筒内の冷風の存在により、下方が低温になるようにしてもよい。

すなわち、紡糸口金11の直下に5 $\sim 25\text{cm}$ の加熱筒12を設け、紡出直後の紡出糸をポリマーの融点 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲内で加熱し、しかも口金下面5cm以上最大30cm以下の間の雰囲気13内に於て、上方から下方に向うにつれ途中で最高の温度を示す領域が存在しないようにする。

また前記の雰囲気13は一定範囲内温度で、該温度を維持する長さを一定範囲内としうる前記二つの条件を同時に満たすだけでなく、加熱しすぎて未延伸糸の複屈折が $(\Delta n) 25 \times 10^{-3} \leq \Delta n < 60 \times 10^{-3}$ の範囲に外れるようにしてはいけない。

加熱の程度、特に各位置の温度の高さと加熱雰囲気13の長さは複屈折 (Δn) と密度 (ρ) との関係を考慮し一定の範囲に設定する。

上記のように紡出直後の紡出糸は、特定の条件を備えた雰囲気中を通ることによつてたとえフィラメント数が多く、繊度の大きい紡出糸、例えば、糸糸の繊度が1000デニール288フィラメントであつても、後述する冷却筒を通つた紡出糸Yの糸切れは減少する。その理由は紡出口金11に到達したポリエチレンテレフタレート溶融体は厳密には若干の熱履歴上の相違があるが、前記雰囲気13を通つた紡出糸Yはそこで単糸間のバラツキを生じることなく均一な配向がなされる。そのため引取速度を1500m/分以上の高速としても糸切

れの発生が減少するのである。

次に雰囲気13を通過した紡出糸Yは、冷却筒15に吹きこまれた冷風16により冷却される。冷却筒15は、好ましくは、その内周壁17に透孔18が穿れた構造をしており、多重の円形に並んだ紡出糸Yの外周から冷風16が吹きつけられる。そして紡出糸Yと接触した冷風は中心Cに集まり、冷却筒15の下方に連通しているチムニダクト19内を降下してゆく。冷却された紡出糸Yはチムニダクト19を通つて更に冷却され、給油ロール20に接触し油剤が付与される。油剤付与された紡出糸Yはガイド(図示なし)で集束された後、表面速度が1500 $\sim 3000\text{m}/\text{分}$ 好ましくは1750 $\sim 2500\text{m}/\text{分}$ で回転する引取ロール12で引取られる。

引取速度が1500m/分未満では、前記本発明法で規定する紡出後の加熱、冷却ゾーンを通過させても、延伸工程を経て得られた繊維は本発明で目的とするハイモジュラス、低収縮、耐久性を満足しない。

引取速度が1500m/分以下でも紡糸口金直下で糸糸を直ちに急冷する条件を採用する場合、例えば紡糸口金直下の加熱雰囲気長さを5cm未満とし、且つ糸糸の単糸繊度を細く、例えば延伸後の単糸繊度を2デニール以下の衣料用繊維に適した繊度とすれば、満足する複屈折および密度を有する未延伸糸が得られる場合もあるが、この未延伸糸を熱延伸してゴム補強用繊維として用いても強度、伸度、乾熱収縮率および初期引張抵抗度において満足する特性が得られないばかりか、製糸性が悪く紡糸および延伸時に糸切れが多発し工業的に採用することは不可能である。

一方、引取速度が3000m/分を越えると紡出直後の紡出糸が安定した状態で走行できなくなり、直接紡糸延伸後の繊維は強度が低くなり、例えば7.5g/d以上が得にくいこと、及び延伸時の糸切れが多発し、安定な製糸が困難であり、さらに未延伸糸の複屈折 (Δn) と密度 (ρ) とが本発明の範囲外となることがあり好ましくない。

したがつて、単に高速で引取る紡糸方法を用いることなく1500 $\sim 3000\text{m}/\text{分}$ の範囲内の速度とするのが望ましい。

以上述べた条件でポリエチレンテレフタレート未延伸糸を、後述する条件で直接紡糸延伸をすれ

ば本発明の意図している原糸が得られるのであるが、工業的に上記原糸を確実に得るには、上記条件を有機的に結合する必要がある。

特に、加熱筒内の雰囲気長さ、温度、冷却筒の長さ、冷風速度、ポリマの粘度、紡糸温度、紡糸口金からの吐出量、引取速度等の条件を関係づけて結合する必要がある。しかし実際の操業においてこれらの条件は複雑で、それらの関係を把握することは相当困難である。

本発明においては、一つの条件を変更させてもなおかつ最終的に得られる原糸の物性を目的とする値にするには、引取ロール通過後の未延伸の複屈折 (Δn) に合わせて、未延伸糸の密度 ρ が一定の範囲になるようにすれば前記種々の条件を変更でき、この点に一特徴を有する。

すなわち、引取ロールに引取られた未延伸糸の複屈折 (Δn) を、 $25 \times 10^{-3} \sim 60 \times 10^{-3}$ 好ましくは $30 \times 10^{-3} \sim 50 \times 10^{-3}$ 、及び密度 ρ を、 $1.338 \sim 1.365$ 好ましくは $1.340 \sim 1.355$ の範囲内において、しかも $1.005A \geq \rho \geq 0.995A$ の範囲になるようにする。

未延伸糸の複屈折 (Δn) が 25×10^{-3} 未満に場合は、乾熱収縮率が 8% 以下の寸法安定性に優れたポリエステル繊維が得られず、未延伸糸の複屈折 (Δn) が 60×10^{-3} を越えた場合は、安定した状態で高速紡糸延伸を行うことが困難となり、 $7.5g/d$ 以上の高強力のパリエステル繊維を得ることが困難となる。

また、前記のように複屈折 (Δn) が 25×10^{-3} 乃至 60×10^{-3} の範囲の未延伸糸は配向結晶化が進んでいることを示しており、その結晶化の程度は、密度 ρ として $1.338 \sim 1.365g/cm^3$ である。密度 ρ が $1.338g/cm^3$ 未満では配向結晶化が十分進んでいないため、このような未延伸糸を延伸しても乾熱収縮率が 8% 以下の寸法安定性に優れたパリエステル繊維が得られず、密度 ρ が $1.365g/cm^3$ を越えた未延伸糸は延伸を施す前に配向結晶化が進み過ぎているために延伸時に毛羽の発生、糸切れが発生しやすく安定した状態での高速紡糸延伸が困難となり、 $7.5g/d$ 以上の高強力パリエステル繊維を得難い。

前記 A は $4.4(\Delta n)^2 + 0.167(\Delta n) + 1.331$ に該当する。

前記のように未延伸糸の特性を把握し、その結

果に基いて本発明の構成要件である紡出ポリマの固有粘度、紡出糸の加熱条件、引取速度の範囲内で詳細条件を設定組み合わせることによつて、複雑な紡出条件の管理がしやすくなり、以降の工程で引続いて直接紡糸延伸しても、安定的に糸切れの少ない、目的とする特定の物性を有する原糸を得ることが可能である。

前記複屈折 (Δn) 及び密度は次の方法で測定して得た値である。

複屈折 (Δn) はニコソ (株) 製 XTP-II 型偏光顕微鏡を用い、ナトリウムランプ D 線を光源とし、通常のベレックコンペンセータ法によつて測定した。

密度は四塩化炭素を重液、 n -ヘプタンを軽液として作製した密度勾配管を用い、 $25^\circ C$ で測定した。

次に引取ロール 21 で引取られた複屈折 (Δn) が $25 \times 10^{-3} \sim 60 \times 10^{-3}$ 密度 ρ が $1.338 \sim 1.365$ であつて、 $1.005A \geq \rho \geq 0.995A$ 、 $A = 4.4(\Delta n)^2 + 0.167(\Delta n) + 1.331$ の特性を有する未延伸糸は 1.10 倍未満、好ましくは 1.005~1.05 倍の延伸比で供給ロール 22 に供給され、好ましくは第 1 延伸ロール 23、第 2 延伸ロール 24 及び張力調整ロール 25 に導かれて総合延伸倍率 1.5~3.0 倍に延伸される。延伸の次の延伸倍率でなされるのが望ましく、第 1 段延伸倍率を 1.3~1.9 倍、好ましくは 1.3~1.7 倍、第 2 段延伸倍率を 1.2~1.6 倍、好ましくは 1.3~1.5 倍とする。第 2 延伸ロール 24 と張力調整ロール 25 との間では 0.90~1.05 倍、好ましくは 0.95~1.00 倍で延伸 (正しくは若干弛緩) される。そして最終的な全延伸倍率が 1.5~3.0 倍とされる。

延伸温度としては引取ロール 21 が $150^\circ C$ 以下好ましくは $120^\circ C$ 以下、供給ロール 22 は $60 \sim 150^\circ C$ 、好ましくは $80 \sim 130^\circ C$ 、第 1 延伸ロール 23 は $80 \sim 180^\circ C$ 、好ましくは $100 \sim 160^\circ C$ 、そして第 2 延伸ロール 24 は $180 \sim 260^\circ C$ 、好ましくは $200 \sim 250^\circ C$ で、しかも後の工程ロール程、温度が高いか、少なくとも同等の温度となるように決定される。張力調整ロール 25 の温度は常温~ $240^\circ C$ の範囲とする。

延伸倍率が 1.5 倍未満では、本発明で得ようとする特性を有するパリエステル繊維を安定した状態で直接紡糸延伸することができなく、 $7.5g/d$

以上の高強力のポリエステル繊維は得られない。

また、延伸倍率が3.0倍を越えた場合、本発明で得ようとする特性を有するポリエステル繊維を安定した状態で直接紡糸延伸することができなく、特に8.0%よりも低い乾熱収縮率を有する寸法安定性に優れた高強力のポリエステル繊維は得られない。

延伸倍率を1.5倍未満に設定しようとする、未延伸糸の結晶配向化すなわち複屈折 (Δn) および密度 ρ が本発明で得ようとするポリエステル繊維の特性の範囲を越えて高すぎる場合に相当し、延伸倍率が3.0倍を越えて設定しようとする、未延伸糸の結晶配向化すなわち複屈折 (Δn) および密度 ρ が本発明で得ようとするポリエステル繊維の特性の範囲に達しない場合に相当する。

延伸された延伸糸が巻取機 26 で350~6000m/分の速度、好ましくは400~5500m/分の速度で巻取られ原糸となる。

巻取速度が3500m/分未満では、本発明で得ようとする特性を有するポリエステル繊維を安定した状態で直接紡糸延伸することができなく、巻取速度が3500m/分未満を採用して本発明で得ようとする特性を有するポリエステル繊維を製造する時は、例えば複屈折 (Δn) が 60×10^{-3} を越えた高配向の未延伸糸を得て、該未延伸糸を1.4倍未満の低倍率で延伸することになるが、この場合、ポリエステル繊維を安定した状態で直接紡糸延伸することができなく、特に7.5g/d以上の高強力

のポリエステル繊維は得られない。

また、巻取速度が6000m/分を越えると、本発明で得ようとする特性を有するポリエステル繊維を安定した状態で直接紡糸延伸することができなく、巻取速度が6000m/分を越えた高速を採用して本発明で得ようとする特性を有するポリエステル繊維を製造する時は、例えば複屈折 (Δn) が 20×10^{-3} 未満の低配向の未延伸糸を得て、該未延伸糸を3.0倍以上の高倍率で延伸することになるが、この場合、巻取速度を6000m/分以上の高速とすることになり設備上の問題を有するのみでなく、実質的にポリエステル繊維を安定した状態で直接紡糸延伸することができなく、特に8.0%よりも低い乾熱収縮率を有する寸法安定性に優れた高強力

の前記のように特定の紡糸条件で、紡出および加

熱処理、冷却され高速で引取られた特定の特性を有する未延伸糸を、一旦巻取ることなく直接紡糸延伸法で低倍率延伸が施されることによって、ゴム補強用として優れた特性を有するポリエステル繊維が得られる。

本発明の方法によつて得られたポリエステル繊維 (原糸) は次の特徴を有する。

- (a) 乾熱収縮率 $8 \geq \Delta S \geq 2\%$
- (b) 初期引張抵抗度 $130 \geq M_i \geq 90 \text{ g/d}$
- (c) 強度 $10.0 \geq T/D \geq 7.5 \text{ g/d}$
- (d) 伸度 $15.0 \geq E \geq 9.0\%$
- (e) 複屈折 $190 \times 10^{-3} \geq \Delta n \geq 160 \times 10^{-3}$

本発明の方法で得られた上記の特性を有するポリエステル繊維は、公知の方法により、例えば燃係数2100~2500で2本合燃糸し、接着剤を付与したのち240~250°C、ネットストレッチャー2.0~5.0%で熱処理して処理コードをなした時、下記の(f)~(i)に示す特性を有している。

- (f) 強度 $6.8 \geq T/D \geq 5.5$
- (g) 中間伸度 $7.0 \geq ME \geq 3.0$

ただし、中間伸度 (ME) は $(45 \times D \times n) / (1000 \times 2 \text{ kg})$ 荷重時伸度である。Dは原糸繊度、nは燃糸コード合糸本数である。例えば、1000D、2本合燃糸したコードの中間伸度は4.5kg時の伸度である。

- (h) 乾熱収縮率 $5.0 \geq \Delta S_2$
- (i) 中間伸度+乾熱収縮率 $9\% \geq ME + \Delta S_2 \geq 7\%$

前記の(f)~(i)の各特性から明らかなことは本発明に係る方法によつて得られたポリエステル繊維からなるゴム補強用コードは、従来の処理コードに較べ、「中間伸度+乾熱収縮率」値が著しく低い。

このことはモジュラスを高くして、すなわち、中間伸度の低いゴム補強コードとなした場合であっても乾熱収縮率が従来の処理コードよりも低い値を有するということを意味する。

前記の本発明に係る方法を用いて得られたポリエステル繊維を用いて得られた処理コードを用いて補強されたタイヤは走行耐久性にもすぐれている。モデル的にはグッドイヤーマローリーチューブ (GY) 疲労試験及びグッドリッチディスク疲労試験によつて非常に優れた機械的疲労性を有すること、及びゴム中に処理コードを埋め込んで、高

温で処理した後の強力保持率によつて示される耐化学劣化性に優れている。

本発明繊維はタイヤコードとして用いた時、寸法安定性及び耐久性のすぐれた特徴を活かし特にラジアルタイヤに適用した時有用な性能を発揮する。

一方モジュラスを比較的強く設計して、耐久性のすぐれた特徴を活かし、パイアスタイヤに用いても良い性能が得られる。

又、タイヤコードのみならず、寸法安定性、耐久性特に屈曲疲労性、耐熱性が要求される用途、例えばV-ベルト、搬送用ベルト等のゴム補強用繊維としても有用される。

以下、実施例によつて本発明を詳述する。

実施例 1

分子鎖の繰返構造単位の100モルがエチレンテレフタレート単位、紡糸口金を通る時の固有粘度(IV)が1.20、カルボキシル末端基濃度が $15\text{eq}/10^6\text{g}$ 、ポリマの融点が 260°C からなるポリエチレンテレフタレートのチップをエクストルーダ型紡糸機を用いて紡糸温度 295°C 、紡糸口金の口径 0.6mm 、孔数192ホール、吐出量 $580\text{g}/\text{分}$ で熔融紡糸した。

前記紡糸口金の直下には、該口金を支持するスピンドックによる 5cm の加熱された領域があり、該加熱領域の直下に長さ 7cm 、直径 22cm の加熱筒を設け加熱領域(L)を 12cm とした。前記加熱筒の直下には長さ 1cm 、内径 20cm のドーナツ型の断熱材を介して長さ 30cm 、内径 22cm の環状冷却装置(環状チムニ)を設けた。

前記加熱筒は長さ方向の中央部である 3.5cm の位置が 330°C になるように加熱をコントロールし、前記口金の下面から 10cm 離れた位置も 330°C を保持するように設定した。

また、前記口金の下面から 10cm 離れた位置から下方に向かって雰囲気温度を順次降下させ、前記加熱領域を出る位置における雰囲気温度がポリマの融点と同じ 260°C になるように設定した。

前記環状型冷却装置に用いる風は 25°C に調整し、風速は $45\text{m}/\text{分}$ とした。

前記の紡糸口金から紡出した紡出糸は口金直下に設けられた加熱筒を通して徐冷し、次いで環状型冷却装置で急冷した後、引続き給油ロールで油剤を付与した後、ガイドで集束し、表面速度

$2500\text{m}/\text{分}$ で回転する非加熱のネルソンロールからなる第1フィードロール(1FR)で引取り未延伸糸を得た。

次いで前記の未延伸糸は巻取ることなく前記第1フィードロール(1FR)と 90°C に加熱した第2フィードロール(2FR)との間で1.03倍にストレッチをかけて引き揃えた後、前記第2フィードロール(2FR)と 120°C に加熱した第1延伸ロール(1DR)との間で1.56倍の延伸をし、該第1延伸ロール(1DR)と 240°C に加熱した第2延伸ロール(2DR)との間で1.35倍の延伸をし、次いで、前記第2延伸ロール(2DR)と非加熱の強力調整ロール(RR)との間で2%の弛緩を与え、全延伸倍率2.13倍で延伸および弛緩したのを引き取った。

ポリマ特性、紡糸条件及び延伸条件を第1表に示し、得られた未延伸糸特性および延伸糸特性を第2表に示した。

また、得られた延伸糸を $49\text{T}/10\text{cm}$ の下撚を施して下撚糸となし、該下撚糸を2本合糸して $49\text{T}/10\text{cm}$ の上撚を施してタイヤ補強用の生コードとした。

次にこの生コードをリッラー社製コンピュータリットによつてレゾルシン-ホルマリン-ラテックス及びICI社(英国)製“Pexul”の混合液からなる接着剤で処理したのち 160°C の加熱炉中を定長で60秒間通過させて乾燥し、引続き $0.5\sim 4\%$ の緊張を与えつつ 250°C の加熱炉で70秒間通過させ、更に1%の弛緩を与えつつ 240°C 、70秒間熱処理して処理コードを得た。

該処理コードの特性は第3表に示した。

前記第2表および第3表からも判るように本発明の方法によると、製糸性もよく得られた未延伸糸は一定範囲の特性を有し、さらに延伸糸がゴム補強用として優れた特性、すなわち、乾熱収縮率(ΔS)、初期引張抵抗度(Mi)、強度(T/D)、伸度(E)、及び復屈折(Δn)が一定の範囲内の値を有し、これらの特性の相乗効果によつて、ゴム補強用として得たコードの、ゴム中の寸法安定性、耐熱性に優れGY疲労寿命に優れるものであった。

実施例 2

紡糸口金からの吐出量を $609\text{g}/\text{分}$ とし、紡糸口金の直下に設けた加熱筒の長さを 15cm となし、

延伸糸の織度を実施例1と合わせるように延伸倍率を変更した以外は全て実施例1と同様の条件で直接紡糸延伸法によつてポリエステル繊維を得た。

用いたポリマの特性、紡糸条件及び延伸条件を第1表に示した。得られた未延伸糸特性および延伸糸特性は第2表に示すとおりであつた。

また、実施例1と同様の条件で生コードとなしたのち、該生コードを接着剤処理した。接着剤処理コードの特性は第3表に示すとおりであつた。

実施例 3～5

紡糸口金からの吐出量を未延伸糸の引取り速度を第1表に示すように設定するとともに延伸糸の織度を実施例1と合わせるように延伸倍率を変更した以外は全て実施例1と同様の条件で直接紡糸延伸法によつてポリエステル繊維を得た。

用いたポリマの特性、紡糸条件及び延伸条件を第1表に示した。得られた未延伸糸特性および延伸糸特性は第2表に示すとおりであつた。

また、実施例1と同様の条件で生コードとなしたのち、該生コードを接着剤処理した。接着剤処理コードの特性は第3表に示すとおりであつた。

比較例 1

実施例1と同様の特性を有するポリエチレンテレフタレートポリマを用いて、紡糸口金の直下に加熱筒を設けることなく、特開昭58-58032号公報に記載の方法で紡出および冷却して未延伸糸を得た。

用いたポリマの特性、紡糸条件及び延伸条件を第1表に示した。得られ未延伸糸特性および延伸糸特性は第2表に示すとおりであつた。

比較例 2

実施例1と同様の特性を有するポリエチレンテレフタレートポリマを用いて、特公昭53-1367号公報に記載の方法で徐冷紡糸を行つた。紡糸口金からの吐出量は299g/分とし、加熱筒の長さ50cmとし、引取速度は500m/分とした。

用いたポリマの特性、紡糸条件及び延伸条件を第1表に示した。得られた未延伸糸特性および延伸糸特性は第2表に示すとおりであつた。

また、実施例1と同様の条件で生コードとなしたのち、該生コードを接着剤処理した。接着剤処理コードの特性は第3表に示すとおりであつた。

第

I

表

実施例 比較例	ポリマ特性			紡糸条件					延伸条件		
	エチレンテレフタレート単位 (モル%)	固有粘度 (IV)	カルボキシ ル末端基 COOH (eq/10 ⁶ g)	吐出量 g/分	加熱筒		1FR ^{*)}		延伸比 2FR/1FR	2FR	
					長さ cm	温度 ℃	温度 ℃	速度 m/分		温度 ℃	速度 m/分
実施例1	100	1.20	15	580	7	330	*2	2500	1.03	90	2625
実施例2	100	1.20	15	609	15	330	*2	2500	1.03	90	2625
実施例3	100	1.20	15	429	7	330	*2	1750	1.03	110	1803
実施例4	100	1.20	15	458	7	330	*2	2000	1.03	110	2060
実施例5	100	1.20	15	487	7	330	*2	2250	1.03	110	2318
比較例1	100	1.20	15	562	なし	—	*2	2500	—	—	—
比較例2	100	1.20	15	299	50	330	*2	500	1.05	90	525

実施例 比較例	延伸条件										
	延伸比 1DR/2FR	1DR		延伸比 2DR/1DR	2DR		延伸比 RR/2DR	RR		総合延伸 比 RR/1FR	巻取 速度 m/分
		温度 ℃	速度 m/分		温度 ℃	速度 m/分		温度 ℃	速度 m/分		
実施例1	1.56	120	4093	1.35	240	5525	0.98	* 2	5415	2.17	5415
実施例2	1.58	120	4150	1.40	240	5808	0.98	* 2	5692	2.28	5692
実施例3	1.62	120	2921	1.40	240	4090	0.98	* 2	4008	2.29	4008
実施例4	1.51	120	3119	1.40	240	4367	0.98	* 2	4280	2.14	4280
実施例5	1.43	120	3313	1.40	240	4638	0.98	* 2	4545	2.02	4545
比較例1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例2	3.88	110	2035	1.40	230	2846	0.98	* 2	2789	5.58	2789

* 1 1FRの速度は、未延伸糸の引取り速度と同じ。

* 2 非加熱

第

2

表

実施例 比較例	未延伸糸特性				延伸糸特性						
	固有 粘度 (IV)	カルボキ シ末端基 —COOH eq/10 ⁶ g	複屈折 (Δn) $\times 10^{-3}$	密度 (ρ) g/cc	繊度 (D) D	強度 (T) kg	強度 (T/D) g/d	伸度 (E) %	初期引張 抵抗度 (Mi) g/d	乾熱収 縮率 (Δs) %	複屈折 (Δn) $\times 10^{-3}$
実施例1	0.88	18	41.2	1.346	1006	8.11	8.06	12.1	* 3 118	4.4	178
実施例2	0.98	18	33.6	1.341	1009	8.25	8.18	12.6	121	4.7	177
実施例3	0.97	12	33.2	1.341	1013	8.26	8.15	12.1	115	4.4	177
実施例4	0.97	12	37.3	1.343	1009	8.27	8.20	12.0	112	4.2	176
実施例5	0.98	10	40.2	1.349	1008	8.25	8.18	12.4	118	4.0	181
比較例1	0.99	18	61.7	1.372	—	—	—	—	—	—	—
比較例2	0.98	18	2.1	1.336	1003	9.28	9.25	13.2	123	10.2	192

第 3 表

実施例 比較例	処理コード特性								
	織度 D	強度 kg	強度 (T/D) g/d	伸度 (E) %	中間伸 度(A) (ME) %	乾熱収 縮率(B) (Δs) %	(A)+ (B) %	ゴム 中耐 熱性 %	GY疲 勞寿 命 分
実施例 1	2251	14.2	6.32	14.2	*4 3.5	*5 4.3	7.8	62.3	287
実施例 2	2258	14.4	6.37	13.7	3.5	4.4	7.9	62.5	262
実施例 3	2260	14.4	6.39	14.5	3.5	4.1	7.6	63.1	279
実施例 4	2253	14.5	6.44	14.9	3.5	4.2	7.7	62.2	318
実施例 5	2258	14.3	6.33	15.0	3.4	4.0	7.4	61.3	305
比較例 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	2250	13.7	6.08	18.5	5.3	5.0	10.3	59.9	80

本発明に係る方法（実施例 1～5）によつて得られたポリエステル未延伸糸及び従来技術（比較例 1, 2）によつて得られたポリエステル未延伸糸の紡糸速度と複屈折との関係は第 3 図に示すとおりであり、複屈折と密度の値は第 4 図に示す通りであつた。

本発明に係る紡糸速度が 1500m/分以上、複屈折が $25 \times 10^{-3} \sim 60 \times 10^{-3}$ であるのに対し、比較例 1 の場合、紡糸口金の直下に加熱筒を設けることなく紡糸速度が 2500m/分で、複屈折が 61.7×10^{-3} であり、 60×10^{-3} よりも大きく延伸工程に置ける延伸性が悪く円滑な延伸が不能となる。

比較例 2 の場合は紡糸速度が 500m/分、複屈折が 2.1×10^{-3} で極めて低い値を有する。

これらの特性の差異は、特に紡糸口金の直下に設けられた加熱筒の長さが影響し、本発明の方法が 5～25cm であるのに対し、比較例 2 は 50cm である。そして比較例 2 で直接紡糸延伸法によつて得られた未延伸糸を延伸したのち加撚し接着剤処理

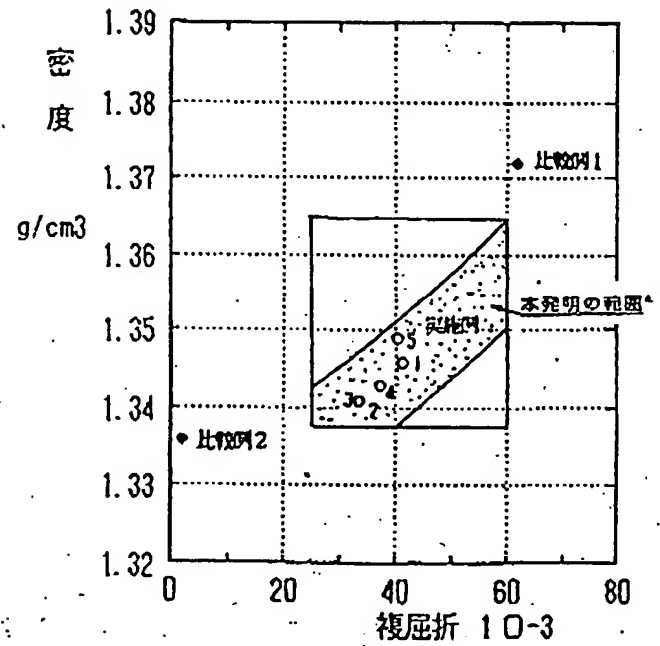
したゴム補強用コードの中間伸度+乾熱収縮率が 9% を越え、さらに乾熱収縮率も 5.0% と高いなど、ゴム補強用として要求される寸法安定性が悪く、GY 疲労性が劣る。

図面の簡単な説明

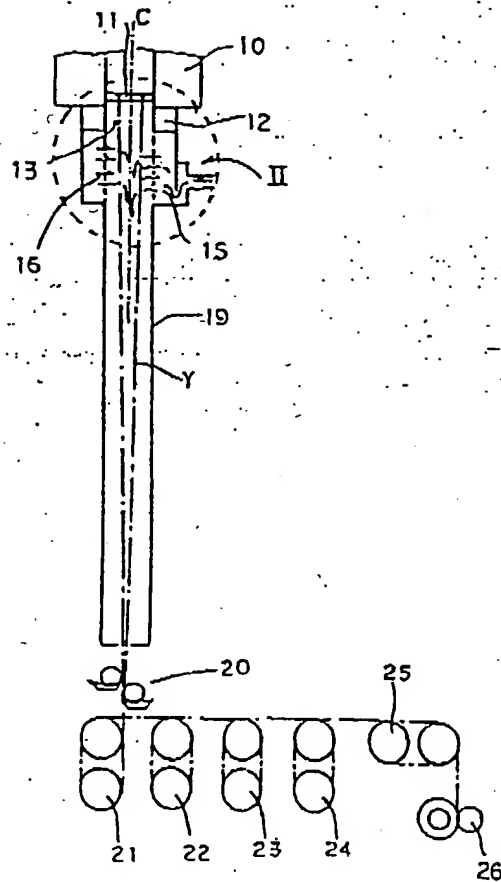
第 1 図は本発明の工程図を示す。第 2 図は第 1 図の II 部分の拡大図である。第 3 図は本発明に係る方法（実施例）および従来技術に係る方法（比較例）を用いて紡糸速度とポリエステル未延伸糸の複屈折との関係を示したグラフである。第 4 図は本発明に係る方法（実施例）および従来技術に係る方法（比較例）を用いて得られた未延伸糸の複屈折と密度の値をプロットしたグラフである。

11……紡糸口金、12……加熱筒、13……雰囲気、15……冷却筒、19……チムニダクト、20……給油ロール、21……引取ロール、22……供給ロール、23……第 1 延伸ロール、24……第 2 延伸ロール。

第4図



第1図



* 本発明の範囲

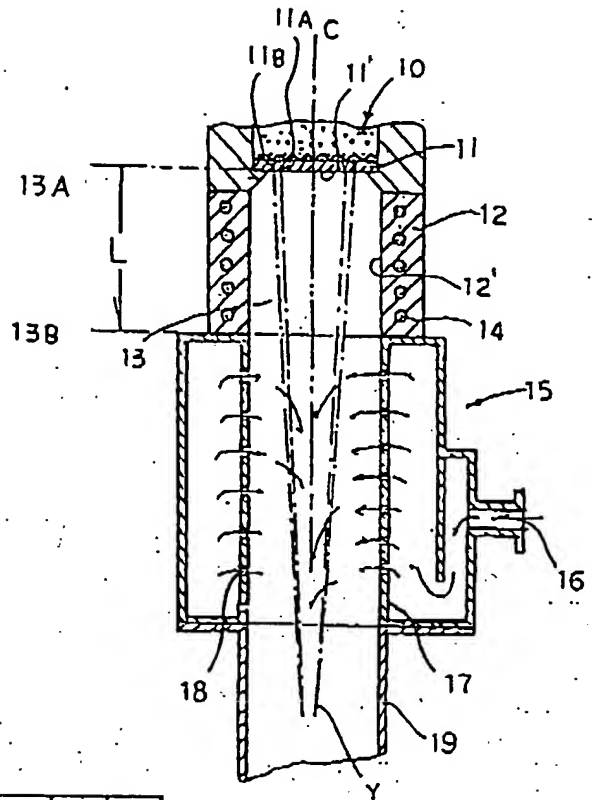
$$1.338 < \rho < 1.365$$

$$1.005\Lambda \geq \rho \geq 0.995\Lambda$$

$$\text{ただし、}\Lambda = 4.4(\Delta n)^2 + 0.167(\Delta n) + 1.331$$

$$23 \times 10^{-3} \leq \Delta n < 60 \times 10^{-3}$$

第2図



第3図

